

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-58543

(24)(44)公告日 平成6年(1994)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/ 08	3 8 1 3 8 4

発明の数1(全 11 頁)

(21)出願番号	特願昭59-139116	(71)出願人	999999999 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	昭和59年(1984)7月6日	(72)発明者	鈴木 明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(65)公開番号	特開昭61-18965	(72)発明者	山下 裕士 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43)公開日	昭和61年(1986)1月27日	(74)代理人	弁理士 小松 秀岳 (外1名)
		審査官	後藤 千恵子
		(56)参考文献	特開 昭58-106554(JP,A) 特公 昭59-38583(JP,B2) 特公 昭54-2238(JP,B2)

(54)【発明の名称】 画像形成用粒子の製造法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】親水性有機液体に溶解する高分子分散剤を0.1~10重量%の範囲で加え、これに該親水性有機液体には溶解するが、生成する重合体は該親水性有機液体にて膨脹されるか、ほとんど溶解しない1種または2種以上のビニル単量体を、高分子分散剤に対し20倍以下の量加えて重合し、平均粒子径1~100 μ mで、かつ粒径分布 $\pm 25\%$ 以内に押えた粒子径をもつ粒子が重量で95%以上である重合体粒子を得、これを核体粒子として用い、これを粉体供給ゾーンと高圧空気ゾーンを少なくとももつジェットミル装置における粉体供給ゾーンから供給し、高圧空気ゾーンから少なくとも着色剤または磁性粒子または導電剤と結着剤からなる混合懸濁液を、高圧空気とともにジェット気流にて噴出することにより、前記核体粒子上に前記少なくとも着色剤または磁性または導

2

電剤と結着剤からなる被覆層を、その核体粒子間で凝集を生じさせないように形成することを特徴とする画像形成用粒子の製造法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像現象に用いる画像形成用粒子の製造法に関する。

従来技術

10 従来、画像形成用粒子特に静電荷像現象用トナーは、軟質重合体と着色剤とを熔融混練させて、重合体中に着色剤を分散させ、この着色剤分散重合体を微粉碎して製造されるが、この製造方法によって得られる微粉体はその粒径分布が非常に広く、実用に供し得るトナーを得るには、更に分級をしなければならないので、結局製造工程

が複雑で、コストが高くなるのが欠点であった。また、製品である粒子の形状が不定形であるために、流動性が悪いのが欠点であった。

一方、粉碎工程なしで、直接、着色重合体微粒子をつくる方法として、重合法による製造法が提案されている（例えば、特公昭36-10231号、同47-51830号、同51-14895号、特開昭53-17735号、同53-17736号および同53-17737号参照）。

これらは、いわゆる懸濁重合法によるものであって、重合性単量体、重合開始剤および着色剤を成分とする重合性組成物を、水性分散媒中に懸濁し重合して直接トナーを製造するものである。

この方法は、生成されるトナーの粒子が球形であって、流動性が優れており、しかも製造工程が簡略であってコストも低廉という長所を有するが、粒径分布の均一化がむずかしく、また、被覆層をもつ機能性あるトナーをつくることは不可能である。

目的

本発明は、従来の画像形成粒子としての特性を有しながら、なおかつ流動性が優れ、電荷特性が安定し、機能性が向上した画像形成用粒子を得ることを目的とする。

構成

本発明は、親水性有機液体に溶解する高分子分散剤を0.1~10重量%の範囲で加え、これに該親水性有機液体には溶解するが、生成する重合体は該親水性有機液体にて膨張されるが、ほとんど溶解しない1種または2種以上のビニル単量体を、高分子分散剤に対し20倍以下の量加えて重合し、平均粒子径1~100 μ mで、かつ粒径分布 $\pm 25\%$ 以内に押えた粒子径をもつ粒子が重量で95%以上である重合体粒子を得、これを核体粒子として用い、これを粉体供給ゾーンと高圧空気ゾーンを少なくともともつジェットミル装置における粉体供給ゾーンから供給し、高圧空気ゾーンから少なくとも着色剤または磁性粒子または導電剤と結着剤からなる混合懸濁液を、高圧空気とともにジェット気流にて噴出することにより、前記核体粒子上に前記少なくとも着色剤または磁性または導電剤と結着剤からなる被覆層を、その核体粒子間で凝集を生じさせないように形成することを特徴とする画像形成用粒子の製造法である。

本発明に用いる親水性有機液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタトル、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、イソブチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコ

ールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類などがあげられる。

これ等の有機液体は一種もしくは二種以上の混合物を用いることができる。なお、アルコール類、及びエーテルアルコール類以外の有機液体で上述のアルコール類及びエーテルアルコール類と併用することで、有機液体の生成重合体粒子に対して溶解性を持たせない条件下で種々SP値を変化させて、生成重合体粒子の平均粒子径及び粒子径分布を調節することが可能である。これらの併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブromエタン等のハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル、メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類、ニトロプロベン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄、窒素含有有機化合物類、その他水も含まれる。上記、親水性有機液体を主体とした溶媒に SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、その他の無機質イオンが存在した状態で重合を行なっても良い。

また、重合開始時と重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ、生成する重合体粒子の平均粒子径、粒子径分布、乾燥条件等を調節することができる。

分散安定剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類、あるいは水酸基を含有するアクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエー

テル、ビニルプロピルエーテル等、又はビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等の酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子、またはその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレン酸アルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル等のポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類、また、上記親水性モノマーとスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のベンゼン核を有するもの又はその誘導体又はアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体との共重合体、更に、架橋性モノマー例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン等との共重合体も使用可能である。

これらの高分子化合物分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種類により適宜選択されようが、特に生成重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反発を高める為に、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは分子量が1万以上のものが選ばれる。しかしあまり分子量が高くと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。

また、先に挙げた高分子化合物分散剤の単量体を一部目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも粒子の安定化には効果がある。

またこれら高分子化合物分散剤と併用して、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、スズ、鉛、マグネシウム等の金属又はその合金（特に1 μ 以下が好ましい）また酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ケイ素等の酸化物の無機化合物微粉体、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、クロームイエロー、フタロシアニンブルー、ローズベンガル等の顔料、染料類、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン

酸塩、リン酸エステル等の陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン界面活性剤、例えばアラニン型〔例えばドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン〕等のアミノ酸型やベタイン型の両性界面活性剤を併用しても、生成重合体粒子の安定化及び粒子径分布の改良を更に高めることができる。

一般に高分子分散剤の使用量は目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、親水性有機液体に対し、0.1重量%～10重量%さらに好ましくは1重量%～5重量%が好ましい。高分子分散安定剤の濃度が低い場合には生成する重合体粒子は比較的大径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒子が得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。生成する重合体粒子は親水性有機液体中と重合体粒子表面に平衡を保って分配された高分子分散安定剤とにより安定化されており、生成する重合体の粒子径分布は高分子分散安定剤と単量体添加量と密接な関係にあり、高分子分散安定剤に対し、20倍量以下の単量体を使用し、より好ましくは10倍量以下を使用する時に限り粒子径分布の狭い重合体粒子を得ることができる。

本発明において、ビニル系単量体とは、親水性有機液体に溶解可能なものであり、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチル

アミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類などからなる単独または相互の混合物及びこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

また本発明における重合体は、重合性の二重結合を二個以上有するいわゆる架橋剤を存在させて重合し、架橋重合体としても良い。

好ましく用いられる架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物及び3以上のビニル基を持つ化合物等が単独又は混合物等で用いられる。

前記単量体の重合開始剤として用いるものは、例えば、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウムの様な過硫酸物系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミン等を併用した系等が用いられる。

重合開始剤濃度はビニル単量体100重合部に対して0.1~10重量部が好ましい。

通常重合条件は、共重合体粒子の目標、平均粒子径、目標粒子径分布に合わせて、親水性有機液体中の高分子分散剤及びビニル単量体の濃度及び配合比が決定される。平均粒子径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また平均粒子径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。

一方、粒子径分布を非常に鋭くしようとするならばビニル単量体濃度を低く、また比較的広い分布でも良い場合は、ビニル単量体濃度は高く設定されるが、一般的に高分子分散安定剤の使用量に対し、20倍量を越えて用いた場合は平均粒子径 $\pm 25\%$ 内の粒子径を持つ粒子が重量で95%以上の分布を持つものを得ることが難しい。

親水性有機液体に、高分子分散安定剤を完全に溶解した後、1種または2種以上のビニル単量体、重合開始剤、その他必要ならば無機微粉末、界面活性剤、染料、顔料を添加し、通常の攪拌(50~300rpm)にて、好ましくは

不活性ガス気流中で加熱し重合が行なわれる。

重合を高重合率域で行なうには5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加し、重合速度を速めることができる。

またビニル単量体は重合途中定期的に、または重合終了後適宜添加し、目的にあった共重合体の物理的、化学的特性、平均粒子径の増大、粒子径分布の調節を行なうことができる。

例えば重合中、定期的にビニル単量体の種類及び配合比を変えたものを添加し、重合体粒子の中心部から外側に向けて、物性の異った重合体粒子を合成することができる。さらに、その界面に染料、顔料等が介在するならば、重合体粒子を着色させ、またその着色剤を固定化することができる。

また、いったん重合を完結させた重合体粒子を核として、適切な条件下であらためてビニル単量体を重合させ、核となる重合体表面に新たに合成された重合体を析出させることにより、粒子を成長させることができる。その際に用いるビニル単量体は核となる粒子と同一のもので良いし、また別種のビニル単量体を選んだ場合には別種の高分子化合物で被覆された球状重合体粒子の合成が可能である。

重合終了後は、沈降分離、遠心分離、デカンテーション等の操作により、重合体スラリーを回収、洗浄し、濾過、噴霧乾燥等により、完全に球状の粒子径分布の整った重合体粒子を粉末として得ることができる。

つぎに、上記により得られた重合体粒子を使って、これに被覆層を形成する技術を説明する。

この発明に用いるジェットミル装置を例示すると第1図ないし第5図に示すようなものがある。いずれも粉体供給ゾーンAと高圧空気供給管Cから高圧空気を噴出する高圧空気ゾーンBとをもち、粉体供給ゾーンAから球状の核体粒子を供給し、高圧空気供給管Cからは高圧空気を噴出させ、この高圧空気とともに、あるいは高圧空気供給管Cの出口の近傍に配設された液供給管Dから着色剤または磁性粒子または導電剤と結着剤からなるコーティング液を供給し、これをジェット気流にて噴出することにより、前記核体粒子上に前記コーティング液からなる被覆層を形成するものである。

この場合の条件としては、装置の構成ばかりでなく、核体粒子の物性例えば、粒径サイズ、粒径分布、固さ、軟化点、融点など、およびコーティング液の物性例えば着色剤または磁性粉等の種類、サイズ、結着剤の固さ、溶剤の種類、蒸発速度、液粘度、処方含有比率等により異なるが、下記の範囲内が適当である。

空気圧	2 ~ 30kg/cm ²
処理量	0.1~100kg/hr
空気量	1 ~ 22Nm ³ /min

かかる方法によると極めて小さい粒径(例えば50 μ 径以

下)をもつ核体粒子表面に0.1~5 μ 厚の被覆層を個々の核体粒子間で凝集を生じさせないように形成させることができる。

その理由として下記のことが考えられる。

(1)ジェット気流により粒子同士がぶつかり合うが、核体粒子は球形でかつ後記するように小さいので、粉碎までは起らず、コーティングした後、ぶつかり合い、はねのけ合って、凝集を起さないものと考えられる。

(2)コーティングおよび粒子同士のぶつかり合いの時間が非常に短いため、実際には核体粒子を溶かすような溶剤でも使用することができ、処方材料の選択が幅広く行なえる。従来、この種のコーティングでは水径エマルジョン型か、さもなくば核体粒子を溶かさないう溶剤を使っていたためどうしても材料に制限があったが、この発明では高溶解度溶剤および蒸発速度の早いものを選んで、コーティング性が優れたものとなる。

この発明では被覆層を多層に形成することもできる。次に核体粒子およびコーティング液について説明する。コーティング液は、溶剤と着色剤又は磁性粉又は導電剤と結着剤の混合懸濁液である。

溶剤は、主に結着剤を溶かして、着色剤とをよく分散させるものならば、何でも良いが、たとえばシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール、エチルエーテル、フェニルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン等のエーテル、アセタール、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン等が挙げられる。その中でも比較的蒸発速度の高い(低沸点溶剤:沸点が常圧下で100℃以下)ものが好ましい。

この発明で用いられる着色剤としては、例えば下記のような顔料および染料等が挙げられる。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK。

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B。

紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

10 青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーB。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーン。

20 白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト、各種染料(塩基性、酸性分散、直接の各染料等)ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマンプルー等。

この発明に用いられる磁気粉は、酸性、中性、塩基性の任意の磁性体が用いられるが、単量体の重合時に存在させる時はpHは6以上、好ましくはpHが8~10の磁性体が良い。更に磁場によって、その方向に強く磁化する物質であり、好ましくは黒色であり、樹脂中に良く分散して化学的に安定であり、粉径は1 μ 以下の微粒子状のものが容易に得られることが望ましいので、マグネタイト(四三酸化鉄)が最も好ましい。代表的な磁性または磁化可能な材料としては、コバルト、鉄、ニッケルのような金属;アルミニウム、コバルト、銅、鉄、鉛、マグネシウム、ニッケル、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物;酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタンおよび酸化マグネシウムのような金属酸化物を含む金属化合物、窒化バナジウム、窒化クロムのような耐火性窒化物;炭化タングステンおよび炭化ケイ素のような炭化物;フェライトおよびそれらの混合物等が使用できる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~1 μ 程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量は樹脂成分100重量部に対し、約50~300重量部であることが望ましく、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し、80~200重量

部である。

導電剤としては、カーボンブラックの他にヨウ化銅、酸化ルテニウム等の無機材料や、各種金属粉およびポリアセチレン、ポリピロール、ポリチエニレン等の導電性高分子物質が挙げられる。

また、この発明の現像剤では、磁性トナーが静電転写工程で転写記録紙に印加する極性とは逆極性に摩擦帯電する方が転写効率がよいことが確認されており、そのためには、ニグロシン、モノアゾ染料、亜鉛ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N、N'-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N、N'-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サルチル酸金属錯体等、この分野で電荷制御剤と呼ばれている極性の強い物質を添加することが好ましい。

トナーの流動性等の特性改良剤としては、例えばシリカ、硬質樹脂微粉末、酸化亜鉛、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、シリコンオイル、弗素油等を添加混合することも可能である。

上記の材料のそれぞれを適宜、選択し混合調合するのであるが、混合方法としては湿式混合として、各種方式例えばユニバーサルミキサー、ホモジナイザー等があるが、ボールミル分散が今のところ一番安定して良好なものが得られる。

溶剤、結着剤、着色剤等の混合比は適時、用途に応じて選ばれるが、だいたい下記の範囲である。

溶剤 50~200重量部

結着剤 10~50 "

着色剤等 1~50 "

コーティング液を用いて形成した被覆層の厚さは0.1~5μm程度であり、必要により、2層以上の多層構造とする。

つぎに実施例について述べる。

実施例1

1) 核体粒子の製造：

攪拌翼、冷却管を取りつけた500cc三ツ口フラスコにモレキュラシーブ5Aで乾燥したメタノール320gを入れ、ポリアクリル酸（分子量25万）4.8gを少量ずつ攪拌しながら添加し、完全に溶解させた。さらにメチルトリオクチルアンモニウムクロライド1.0g、疎水性コロイダルシリカ1.0gを添加した。メタクリル酸メチル48g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2g加え、攪拌しながらフラスコ内を乾燥アルゴンガスでバージし、少量フローしながら1時間放置した。

60±0.1℃の恒温水槽中で、100rpmで攪拌しながら重合を開始した。加熱後20分後にはフラスコ内は白濁化し始めた。その後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5重量%溶解したtert-ブタノール溶液を4.0gずつ2時間間隔で加え、8時間後重合を終了し冷却した。ガスクロマトグラフィーによる分析では99.5%の重合率であった。

得られた分散液は安定でフラスコ、攪拌翼等への付着物も全くなく、37μmのメッシュをすべて通過し残渣はなかった。

得られた分散液を冷却し遠心分離機にて2000rpmで遠心分離すると、重合体粒子は完全に沈降し、上部の液は透明であった。上澄液を除き新たにメタノール200gを加え1時間攪拌洗浄した。遠心分離しメタノールで洗浄する操作をくり返し、最後に水で洗浄し、1μmのマイクロフィルタにて濾過を行なったところ、濾液は透明で1μm以下の微細粒子のないことが確認された。

濾別したものは1夜風乾し、24時間、50℃にて減圧乾燥し、97%の収率でポリメタクリル酸メチルの重合体粉末を得た。光学顕微鏡による観察では粒子は完全に真球の形状を有しており、透明性の非常に高いものであった。走査型電子顕微鏡による観察では、平均粒子径8.1μmで6.1μmから10.1μmの範囲の粒子が体積に換算して98%含まれる分布のものが得られた。

2) コーティング液の製造：

スチレン・アクリル系樹脂、

(SBM-700三洋化成製) 80重量部

ケッチェンブラックEC（アクゾー化学製） 8重量部

モノアゾ染料 0.4重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部

上記組成の混合物をボールミルにて約48時間十分に溶解、分散させて黒色懸濁液のコーティング液を製造した。

3) 画像形成用粒子の製造：

本実施例では第4図のI式ジェットミル（日本ニューマティックス製IDS-2）改造機を用いて、上記核体粒子上に、上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量2.2m³/min、コンプレッサ動力15KW、プロア動力3.7KW、空気圧10kg/cm²、衝突板角度45°で、核体粒子供給量は1kg/hr、コーティング液は適宜希釈して4kg/hrで供給したところ、上記約8μmの核体粒子上に、約1.2μmの被覆層が形成でき、全体で約11μm径の画像形成用粒子が得られた。その粒径のバラツキは±30%以内であった。

4) 画像形成：

この画像形成用粒子を現像剤として用い、特開昭55-84995号に記載されたLIST方式と命名される記録方法に基づいたプロトタイプ装置によるよって画像形成を行なったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例2

1) 核体粒子の製造：

実施例1の1)と同様とした。

2) コーティング液の製造：

スチレン・アクリル系樹脂、

(SBM-700三洋化成製) 50重量部

四三酸化鉄（戸田工業製） 50重量部

ニグロシン染料 0.4重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部
上記組成の混合物をボールミルにて約48時間十分に溶解、分散させて黒色懸濁液のコーティング液を製造した。

3) 画像形成用粒子の製造:

実施例1の3)と同様にして被覆層を形成したところ、上記約8 μ の核体粒子上に約1 μ の被覆層が形成でき、全体で約10 μ 系の画像形成用粒子(磁性トナー)を得た。その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

3) 画像形成:

このトナーを現像剤として用い、電子複写機「Ricopy FT-4700」(株)リコー製で画像形成を行なったところ鮮明な画像が得られた。

実施例3

1) 核体粒子の製造:

攪拌翼、冷却管を取りつけた500ccの三ツ口フラスコにモレキュラシーブ5Aにて乾燥したメタノール320gを入れ、ポリビニルピロリドン(平均分子量4万)6.4gを少量ずつ攪拌しながら添加し、完全に溶解させた。さらにスチレン28.8g、*n*-ブチルメタクリレート(*n*-BM A)3.2g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.2gを添加し、完全に溶解させた。攪拌しながらフラスコ内を乾燥アルゴンガスでバージし、少量フローしながら1時間放置した。

60°C $\pm 0.1^\circ$ Cの恒温水槽中で200rpmの攪拌速度で攪拌しながら重合を開始した。加熱後15分すると液は白濁化し始め、20時間重合後白濁した安定な分散液であった。重合率は98%に達していることをエチルベンゼンを内部標準としてガスクロマトグラフィーにより確認した。

得られた分散液を冷却し、遠心分離機にて2000rpmで遠心分離すると重合体粒子は完全に沈降し、上部の液は透明であった。上澄液を除き新たにメタノール200gを加え1時間攪拌洗浄した。遠心分離しメタノールで洗浄する操作をくり返し、最後に水で洗浄し、1 μ mのミクロフィルターにて濾過を行なった。濾液は透明であり、1 μ m以下の粒子は全くないことが確認された。

濾別したものは1昼夜風乾し、24時間、50°Cにて減圧乾燥し、95%の収率で白色粉末のスチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体粒子を得た。

光学顕微鏡による観察では粒子は完全に真球の形状を有し、透明性の非常に高いものであった。

走査型電子顕微鏡による観察では、平均粒子径8.2 μ mで6.3 μ mから10.0 μ mの粒子が重量(又は体積)に換算して98%の分布のものであった。

2)、3)、4)については実施例1と同様であった。

実施例4

1) 核体粒子の製造は実施例3の1)と同様とし、2)、3)、4)については実施例2と同様とした。

実施例5

1) 核体粒子の製造:

攪拌翼、冷却管を取りつけた500cc三ツ口フラスコにモレキュラシーブで乾燥した

tert-ビタノール	330 g
エチレングリコール	5 g
ポリエチレンオキシド(分子量10万)	10 g
スチレン-無水マレイン酸共重合体	6.75 g
リン酸三カルシウム	1.5 g

を加え攪拌溶解させた。

これにスチレン66g、過酸化ラウロイル0.8g添加し、攪拌、均一化した。フラスコ内を乾燥アルゴンガスでバージし、少量フローしながら1時間放置した。60 $\pm 0.1^\circ$ Cの恒温水槽中、150rpmで攪拌しながら重合を開始した。加熱後20分経過すると、フラスコ内は白濁し始め15時間重合を行なった。15時間後も白濁した分散液を形成しており、重合率は97%に達していた。

実施例1と同様に遠心分離、メタノール洗浄攪拌を2度くり返し、最後に水で洗浄し1 μ mのミクロフィルターで濾過を行なったところ濾液は、透明で1 μ m以下の微細粒子のないことが確認された。

濾別したものは1夜風乾し、24時間、50°Cにて減圧乾燥し96%収率でポリスチレンビーズを得た。

光学顕微鏡による観察によれば粒子はいずれも真球で透明性の良いものであった。また走査型電子顕微鏡によれば、平均粒子径12.3 μ m、9.2 μ mから15.4 μ mまでの粒子が体積に換算して95%含まれる分布であった。

2) コーティング液の製造及び3) 画像形成用粒子の製造法は実施例1の2)及び3)と同様に行い、上記約12 μ の核体粒子上に約1~2 μ の被覆層が形成でき、全体で約15 μ 径の画像形成用粒子(トナー)が得られた。その粒径バラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

4) 画像形成も実施例1の4)と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

実施例6

実施例5の1)と同様の核体粒子を用い、実施例2の2)で製造したコーティング液及び実施例1の3)と同様にして画像形成用粒子(トナー)を製造したところ、上記約12 μ の核体粒子上に約1 μ の被覆層が形成でき、全体で約14 μ 径の画像形成用粒子(磁性トナー)を得た。その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

このトナーを実施例2の4)と同様に画像形成を行なったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例7

1) 核体粒子の製造:

攪拌翼、冷却管を取りつけた500cc三ツ口フラスコにモレキュラシーブ5Aで乾燥したメタノール320gを入れ、ポリアクリル酸(分子量25万)4.8gを少量ずつ攪拌しながら添加し、完全に溶解させた。さらにメチルトリオクチルアンモニウムクロライド1.0g、疎水性コロイダルシリカ1.0gを添加した。スチレン33.6g、*n*-ブチルメタクリレート7.2g、2エチルヘキシルアクリレート7.2g、

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gを加え、攪拌しながら、フラスコ内を乾燥アルゴンガスでバージし、少量フローしながら1時間放置 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中で、100rpmで攪拌しながら重合を開始した。加熱後20分後にはフラスコ内は白濁化し始めた。その後2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5重量%溶解したメタノール溶液を4.0gずつ2時間間隔で加え、8時間後重合を終了し冷却した。ガスクロマトグラフィーによる分析では99.5%の重合率であった。得られた分散液は安定でフラスコ、攪拌翼等への付着物も全くなき、 $37\mu\text{m}$ のメッシュをすべて通過し、残渣はなかった。

実施例3と同様に遠心分離機、メタノール洗浄攪拌を2度くり返し最後に水で洗浄し、 $1\mu\text{m}$ のミクロンフィルターにて濾過を行なったところ濾液は透明で $1\mu\text{m}$ 以下の微細粒子のないことが確認された。

濾別したものは1夜風乾し、24時間 50°C にて減圧乾燥し、97%の収率でスチレン/n-ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート3元共重合体の重合体粉末を得た。

光学顕微鏡による観察では粒子は完全に真球の形状を呈しており、透明性の非常に高いものであった。

走査型電子顕微鏡による観察では、平均粒子径 $12.1\mu\text{m}$ で $9.0\mu\text{m}$ から $15.2\mu\text{m}$ の粒子が体積に換算して98%分布のものが得られた。

2) コーティング液の製造及び3) 画像形成用粒子の製造法は実施例3の2) 及び3) と同様に行い、上記約 12μ の核体粒子上に約 $1 \sim 2\mu$ の被覆層が形成でき、全体で約 15μ 径の画像形成用粒子(トナー)が得られた。その粒径バラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

4) 画像形成も実施例3の4) と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

実施例8

実施例7の1) と同様の核体粒子を用い、実施例4の2) で製造したコーティング液及び実施例3の3) と同様にして画像形成用粒子(トナー)を製造したところ、上記約 12μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成でき、全体で約 14μ 径の画像形成用粒子(磁性トナー)を得た。その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。このトナーを実施例2の4) と同様に画像形成を行ったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例9

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり下記の如くであるが、その他は実施例1と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては、第3図のジェットミル装置の改造機を用いて、上記核体粒子上に、上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力15KW、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、核体粒子供給量は、 $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は、適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給し

たところ、前記約 8μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成でき、全体で約 10μ 径の静電荷現像用トナーが得られた。その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

実施例10

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり下記の如くであるが、その他は実施例3と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては、第3図のジェットミル装置の改造機を用いて、上記核体粒子上に、上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力15KW、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ 、核体粒子供給量は、 $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は、適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 8μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成でき、全体で約 10μ 径の静電荷現像用トナーが得られた。その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

実施例11

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例2と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては第3図のタイプの改造機を用いて、上記核体粒子上に、上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力15KW、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は、 $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 8μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成でき、全体で約 10μ 径の画像形成用粒子(静電荷現像用トナー)が得られた。

その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

実施例12

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例4と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては第3図のタイプの改造機を用いて、上記核体粒子上に、上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力15KW、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は、 $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 8μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成でき、全体で約 10μ 径の画像形成用粒子(静電荷現像用トナー)が得られた。

その粒径のバラツキは $\pm 30\%$ 以内であった。

実施例13

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例5と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては、第3図のタイプの改造機を用いて上記核体粒子上に上記コーティング

液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力 15KW 、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 7μ の核体粒子上に約 1.5μ の被覆層が形成出来、全体で約 10μ 径の画像形成用粒子（静電荷現像用トナー）が得られた。その粒径のバラツキは $\pm 25\%$ 以内であった。

実施例 14

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例7と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては、第3図のタイプの改造機を用いて上記核体粒子上に上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力 15KW 、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 7μ の核体粒子上に約 1.5μ の被覆層が形成出来、全体で約 10μ 径の画像形成用粒子（静電荷現像用トナー）が得られた。その粒径のバラツキは $\pm 25\%$ 以内であった。

実施例 15

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例6と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては第3図のタイプの改造機を用いて上記核体粒子上に上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力 15KW 、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 7μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成出来、全体で約 9μ 径の画像形成用粒子（静電荷現像用トナー）が得られた。その粒径のバラツキは $\pm 25\%$ 以内であった。

実施例 16

画像形成用粒子の製造法は装置及びその条件については異なり、下記の如くであるが、その他は実施例8と同様に行ったところ鮮明な画像が得られた。

画像形成用粒子の製造法の装置としては第3図のタイプの改造機を用いて上記核体粒子上に上記コーティング液を塗布して被覆層を形成した。装置条件としては、空気消費量 $2.2\text{m}^3/\text{min}$ 、コンプレッサ動力 15KW 、空気圧 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ で核体粒子供給量は $0.7\text{kg}/\text{hr}$ 、コーティング液は適宜希釈して $2.4\text{kg}/\text{hr}$ で供給したところ、前記約 7μ の核体粒子上に約 1μ の被覆層が形成出来、全体で約 9μ 径の画像形成用粒子（静電荷現像用トナー）が得られた。その粒径のバラツキは $\pm 25\%$ 以内であった。

実施例 17

1) 核体粒子の製造：

実施例1と同じ

2) コーティング液の製造：

(A) スチレン・アクリル系樹脂

(S BM700、三洋化成製) 80重量部

ケッチエンブラックEC (アクゾー化学製) 20重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部

(B) スチレン・アクリル系樹脂

(藤倉化成) 80重量部

カーボンブラック (三菱化成製) 2重量部

モノアゾ染料 0.4重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部

10 上記2種組成の混合物を、別々にボールミルにて約48時間十分に溶解、分散させて、黒色懸濁液のコーティング液(A)、(B)を製造した。

3) 画像形成用粒子の製造：

実施例1の3)と同様にして、コーティング液(A)を用いて、コーティングしたところ、約 8μ の核体粒子上に約 1μ の第1被覆層が形成できた。

20 次いで第1被覆層をもった核体粒子を同様に上記装置に供給し、今度はコーティング液(B)を用いて、コーティングしたところ、約 1μ の第2被覆層が形成でき、全体で約 12μ 径の内部に比較的導電性の第1被覆層、外部に絶縁性の第2被覆層からなる、多層構造をもつ画像形成用粒子（静電荷現像用トナー）が得られた。

4) 画像形成：

実施例1の4)と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例 18

1) 核体粒子の製造：

実施例3と同じ

2) コーティング液の製造：

30 (A) スチレン・アクリル系樹脂

(S BM700、三洋化成製) 80重量部

ケッチエンブラックEC (アクゾー化学製) 20重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部

(B) スチレン・アクリル系樹脂

(藤倉化成) 80重量部

カーボンブラック (三菱化成製) 2重量部

モノアゾ染料 0.4重量部

塩化メチレン溶剤 300重量部

40 上記2種組成の混合物を、別々にボールミルにて約48時間十分に溶解、分散させて、黒色懸濁液のコーティング液(A)、(B)を製造した。

3) 画像形成用粒子製造：

実施例3の3)と同様にして、コーティング液(A)を用いて、コーティングしたところ、約 8μ の核体粒子上に約 1μ の第1被覆層が形成できた。

50 次いで第1被覆層をもった核体粒子を同様に上記装置に供給し、今度はコーティング液(B)を用いて、コーティングしたところ、約 1μ の第2被覆層が形成でき、全体で約 12μ 径の内部に比較的導電性の第1被覆層、外部に絶縁性の第2被覆層からなる、多層構造をもつ画像形

成用粒子（静電荷現象用トナー）が得られた。

4) 画像形成：

実施例1の4)と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例19

1) 核体粒子の製造：

実施例1と同じ

2) コーティング液の製造：

(A) スチレン・アクリル系樹脂

(S BM700、三洋化成製)

80重量部

ケッチングブラックEC

15重量部

四三酸化鉄

60重量部

塩化メチレン

400重量部

(B) スチレン・アクリル系樹脂

(藤倉化成)

80重量部

四三酸化鉄

15重量部

ニグロシン染料

4重量部

塩化メチレン

300重量部

3) 画像形成用粒子の製造：

実施例1の3)と同様にして、コーティング液(A)を用いてコーティングしたところ、約8 μ の核体粒子上に約1 μ の第1被覆層が形成出来た。

次いで第1被覆層をもった核体粒子を同様に上記装置に供給し、今度はコーティング液(B)を用いて、コーティングしたところ、約1 μ の第2被覆層が形成でき、全体で約12 μ 径の内部に比較的導電性の第1被覆層、外部に絶縁性の第2被覆層からなる多層構造をもつ画像形成用粒子（静電荷現象用トナー）が得られた。

4) 画像形成：

実施例2の4)と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

実施例20

1) 核体粒子の製造：

実施例3と同じ

2) コーティング液の製造：

(A) スチレン・アクリル系樹脂

(S BM700、三洋化成)

80重量部

*

* ケッチングブラックEC

15重量部

四三酸化鉄

60重量部

塩化メチレン

400重量部

(B) スチレン・アクリル系樹脂

(藤倉化成)

80重量部

四三酸化鉄

15重量部

ニグロシン染料

4重量部

塩化メチレン

300重量部

3) 画像形成用粒子の製造：

10 実施例1の3)と同様にして、コーティング液(A)を用いてコーティングしたところ、約8 μ の核体粒子上に約1 μ の第1被覆層が形成出来た。

次いで、第1被覆層をもった核体粒子を同様に上記装置に供給し、今度はコーティング液(B)を用いて、コーティングしたところ、約1 μ の第2被覆層が形成でき、全体で約12 μ 径の内部に比較的導電性の第1被覆層、外部に絶縁性の第2被覆層からなる多層構造をもつ画像形成用粒子（静電荷現象用トナー）が得られた。

4) 画像形成：

実施例4の4)と同様に行ったところ、鮮明な画像が得られた。

効果

この発明によれば粒子が球形で凝集のない画像形成用粒子が得られるので、画像形成用粒子の流動性がよく、補給が円滑にできる。

また、画像形成用粒子の粒径分布が均一となるので、Q/M分布が鋭く、安定した電荷特性のものが得られる。さらに、被覆層を多層構造とすることによって、機能性のある画像形成用粒子をつくることができ、画質の改良に有効である。

【図面の簡単な説明】

第1図ないし第5図は、本発明に用いるジェットミル装置の代表例を示す正面図をそれぞれ示す。

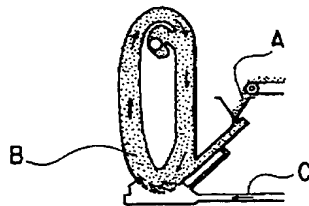
A…粉体供給ゾーン、

B…高圧空気ゾーン、

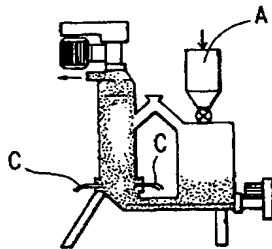
C…高圧空気供給管、

D…液供給管。

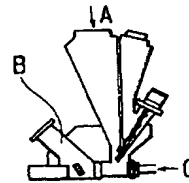
【第1図】



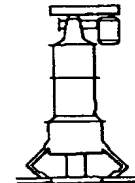
【第3図】



【第4図】



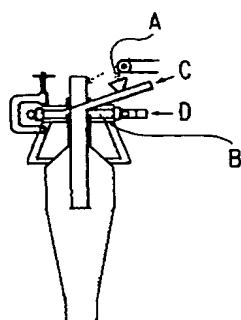
【第5図】



(11)

特公平6-58543

【第2図】



PREPARATION OF IMAGE FORMING PARTICLES

Patent Number: JP61018965
Publication date: 1986-01-27
Inventor(s): SUZUKI AKIRA; others: 01
Applicant(s): RICOH KK
Requested Patent: JP61018965
Application JP19840139116 19840706
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08
EC Classification:
Equivalents: JP1927658C,

Abstract

PURPOSE: To stabilize triboelectric characteristics and to enhance fluidity by forming a covering layer composed of at least a colorant or magnetic particles or a conductive agent, and a binder resin on core particles and preventing each particles from agglomerating with each other.

CONSTITUTION: The spherical core particles are fed from a powder feeding zone A and high-pressure air is ejected from a high-pressure air feed pipe C into a high-pressure zone B. The coating fluid composed of a colorant, magnetic particles, or a conductive agent, and a binder resin is fed together with this high- pressure air or from a fluid feed pipe arranged near the outlet of the air feed pipe C. A covering layer consisting of the coating fluid is formed on each core particle by ejecting the fluid with this air jet.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2